

IDS REFERENCES



FOR

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002151020 A**

(43) Date of publication of application: **24.05.02**

(51) Int. Cl.
H01M 2/02
H01G 9/155
H01M 2/12
H01M 10/40

(21) Application number: **2000340338**

(22) Date of filing: **08.11.00**

(71) Applicant: **TDK CORP**

(72) Inventor: **TAKAHASHI TETSUYA**

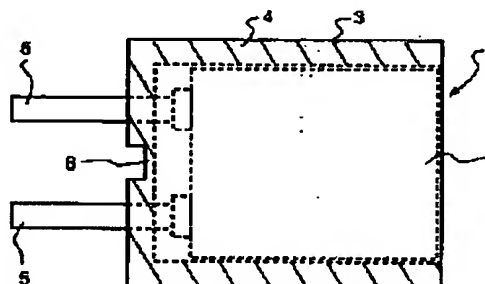
(54) ELECTROCHEMICAL DEVICE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrochemical device wherein elevation of abnormal pressure of a sheath bag and short circuit phenomenon accompanying the elevation are prevented and the safety is improved in the electrochemical device using a flexible film as a sheath bag.

SOLUTION: This is the electrochemical device 1 having the flexible sheath bag and an electrochemical element body 2 enclosed in this sheath bag 3, and the electrochemical device is constituted so that the sheath bag 3 has a pressure relief mechanism actuated at a pressure lower than the inner pressure to give a stress to yield a short circuit wherein the electrochemical element body is deformed due to expansion of inner space as for the sheath bag 3.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-151020

(P2002-151020A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 2/02
H 0 1 G 9/155
H 0 1 M 2/12 1 0 1
10/40

F I
H 0 1 M 2/02
2/12
10/40
H 0 1 G 9/00
テ-マコ-ト*(参考)
K 5 H 0 1 1
1 0 1 5 H 0 1 2
Z 5 H 0 2 9
3 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-340338(P2000-340338)

(22) 出願日 平成12年11月8日 (2000.11.8)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 高橋 哲哉

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

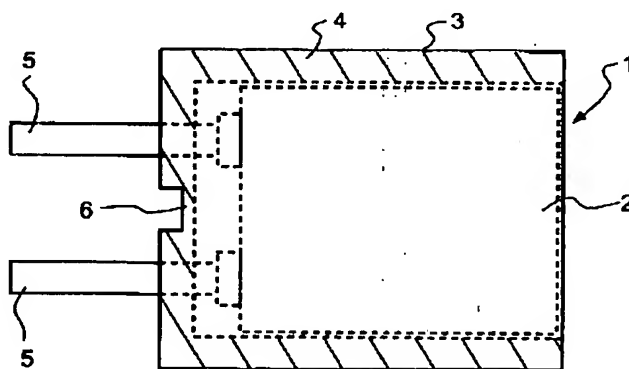
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学デバイス

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性のあるフィルムを外装袋に用いた電気化学デバイスにおいて、外装袋内の異常な圧力の上昇、およびこれに伴う短絡現象を防止し、安全性を飛躍的に向上させた電気化学デバイスを提供する。

【解決手段】 柔軟性を有する外装袋3と、この外装袋3内に封入される電気化学素体2とを有する電気化学デバイス1であって、前記外装袋3は、内部空間の膨張により電気化学素体2が変形して短絡が生じる応力を与える内部圧力より低い圧力で動作する圧力解放機構を有する構成の電気化学デバイスとした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 柔軟性を有する外装袋と、この外装袋内に封入される電気化学素体とを有する電気化学デバイスであって、前記外装袋は、内部空間の膨張により電気化学素体に変形して短絡が生じる応力を与える内部圧力より低い圧力で動作する圧力解放機構を有する電気化学デバイス。

【請求項 2】 前記圧力解放機構は、動作する内部圧力を $\alpha \text{ kgf/cm}^2$ 、電池の各面のうち最大面の面積を $S1 \text{ cm}^2$ 、最小面の面積を $S2 \text{ cm}^2$ とし、電気化学素体が最小面から受ける応力で変形しない限界の内部圧力を $A \text{ kgf}$ としたとき、

$$A > (S1 - S2) \alpha$$

である請求項 1 の電気化学デバイス。

【請求項 3】 前記圧力解放機構は、外装袋のシール部に形成されている請求項 1 または 2 の電気化学デバイス。

【請求項 4】 前記圧力解放機構は、外装袋のシール部を一部切断して形成されている請求項 3 の電気化学デバイス。

【請求項 5】 リチウム二次電池である請求項 1 ～ 4 のいずれかの電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイスに関し、特に、内部の出ガスに対する安全機構を有する電気化学デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】携帯用電子機器の普及に伴い、軽量、小型でなおかつ長時間の連続駆動が可能な二次電池等の電気化学デバイスが求められている。従来の二次電池は金属の外装缶を使用していたが、リチウムポリマー電池に代表されるように、外装袋に薄くて軽いフィルムを用いることによって電池重量を減らし、設計の自由度を増大させることが可能となった。

【0003】外装袋に使用されているフィルムは、主に数種の樹脂でアルミ箔をコーティングしたアルミラミネートフィルムである。このアルミラミネートフィルムは軽量であり、今までの金属の外装缶を用いた電池よりも薄く、軽くすることが可能となった。

【0004】従来、このようなフィルムを外装袋に用いた電池に何らかの異常が生じた場合、使用する電解液の種類にもよるが、発熱や、ガス等が発生し、最悪の場合破裂・発火に至ることがある。例えば、充電器は所定の時間や電圧に達すると充電を停止するように設定されているが、何らかの理由で充電が停止しなかった場合、電池の容量を超え過充電となる。さらに過充電状態が進むと発熱したり、電解質が分解してガスが発生して外装袋が膨らみ、その後袋が破裂したり、発火する。また、電

池が 100°C 以上の高温に長時間さらされるとガスが発生して破裂する危険性がある。このような事態を避けるために安全弁を設けて内圧が上がるとガスを逃がす防爆機構も、例えば特開 2000-100399 号公報、特開平 11-312506 号公報等において検討されている。

【0005】しかしながら、安全弁機構が作動する前に内圧によって外装袋が膨らみ、電池素体に圧力がかかると、電池素体に変形して内部短絡が起こり、更なる発熱やガス発生が起きて破裂、発火する可能性がある。特に、変形により一部にでも短絡が生じると、この部分から直接発火したり、局所的な熱暴走サイクルが生じ、これが次第に拡大していついつには発火に至ったりする。

【0006】また、過充電状態でガス発生して電池素体に変形して短絡すると、PTC や温度ヒューズといった熱によって作動する保護素子が作動しても依然として破裂、発火する可能性が残存し、危険な状態を回避することができないといった問題を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、柔軟性のあるフィルムを外装袋に用いた電気化学デバイスにおいて、外装袋内の異常な圧力の上昇、およびこれに伴う短絡現象を防止し、安全性を飛躍的に向上させた電気化学デバイスを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】アルミラミネートフィルムなど、柔軟性のあるフィルムを外装袋に用いた電気化学デバイスにおいて、過充電等の異常状態時に発生するガスで外装袋が膨張してしまう。その際、素体の最大面積側の外装袋が膨らみ、逆に最小面（側面）側は圧縮応力を受ける。このため、このような柔軟性のあるフィルムを外装袋に用いた電気化学デバイスでは、破裂に至る前の比較的低い内部圧力の段階で内部素体に変形し、変形した部分での短絡により発火現象が生じることがある。

【0009】本発明者は、このような内部素体の変形を防止する手段について検討を重ねた結果、電池素体がある程度変形して、短絡を生じる前にガスを逃がし、圧力を下げる手法が有効であることを見だし、本発明に至った。

【0010】すなわち上記目的は以下の本発明により達成される。

(1) 柔軟性を有する外装袋と、この外装袋内に封入される電気化学素体とを有する電気化学デバイスであって、前記外装袋は、内部空間の膨張により電気化学素体に変形して短絡が生じる応力を与える内部圧力より低い圧力で動作する圧力解放機構を有する電気化学デバイス。

(2) 前記圧力解放機構は、動作する内部圧力を $\alpha \text{ kg}$

f/cm^2 、電池の各面のうち最大面の面積を $S1cm^2$ 、最小面の面積を $S2cm^2$ とし、電気化学素体が最小面から受ける応力で変形しない限界の内部圧力を $Akgf$ としたとき、

$$A > (S1 - S2) \alpha$$

である上記 (1) の電気化学デバイス。

(3) 前記圧力解放機構は、外装袋のシール部に形成されている上記 (1) または (2) の電気化学デバイス。

(4) 前記圧力解放機構は、外装袋のシール部を一部切断して形成されている上記 (3) の電気化学デバイス。

(5) リチウム二次電池である上記 (1) ~ (4) のいずれかの電気化学デバイス。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の電気化学デバイスは、柔軟性を有する外装袋と、この外装袋内に封入される電気化学素体とを有する電気化学デバイスであって、前記外装袋は、内部空間の膨張により電気化学素体に変形して短絡が生じる応力を与える内部圧力より低い圧力で動作する圧力解放機構を有するものである。

【0012】このように、外装袋に内部空間の膨張により電気化学素体に変形して短絡が生じる応力を与える内部圧力より低い圧力で動作する圧力解放機構を設けることにより、電気化学デバイスが破裂、発火する前に内部圧力を開放することができ、破裂、発火を未然に防止できると共に、電気化学デバイスを安全な状態に維持できる。また、PTCや温度ヒューズで回避できない破裂、発火、特に発火を防止することができる。

【0013】内部空間の膨張により電気化学素体に変形して短絡が生じる応力とは、封入される電気化学デバイスの種類や大きさ、構造等により異なり、圧力解放機構はそれぞれ封入される電気化学素体に合わせて最適な動作応力に調整すればよい。

【0014】具体的には、封入される電気化学素体が一般的な二次電池の場合、内圧で膨らんだ外装体によって電池素体が縦方向あるいは横方向から力を受けて変形する量が $0mm \sim 6mm$ (ただし 0 を除く) の範囲のときに作動するようにするとよい。作動するときの変形量は好ましくは $0.01mm \sim 2mm$ 、さらに好ましくは $0.1mm \sim 1mm$ の範囲である。

【0015】より具体的には、動作する内部圧力を $\alpha kgf/cm^2$ 、電池の各面のうち最大面の面積を $S1cm^2$ 、最小面の面積を $S2cm^2$ とし、電気化学素体が最小面から受ける応力で変形しない限界の力を $Akgf$ としたとき、

$$A > (S1 - S2) \alpha$$

である。電気化学素体が矩形状の場合、通常、最大面は平面、最小面は側面となる。

【0016】このような変形に至る応力を与える内部圧力は、素子の大きさや形状、電池温度により異なるが、

通常 $0.5kgf/cm^2$ 以上であり、圧力解放機構はこれよりも低い圧力で動作するように調整されることが望ましい。このような動作圧力は、通常形成されている防爆用の安全弁の動作圧力の $2/3 \sim 1/2$ 以下である。従って、従来の防爆用の安全弁、あるいはそれと PTC、温度ヒューズとの組み合わせでは防ぎきれない発火現象を防止することができる。また、このような圧力開放機構と PTC、温度ヒューズとを組み合わせることにより、極めて高い安全性が得られる。

【0017】動作圧力の下限としては、素子のシール性が維持できる程度の圧力であり、素子の大きさや形状により異なるが、通常、上記 α の $40 \sim 90\%$ 程度が好ましく、特に $60 \sim 80\%$ 程度である。

【0018】圧力解放機構はある安全率を乗じて動作させるようにしてもよい。圧力解放機構を動作させるときの安全率としては、電気化学素体に変形して短絡を生じる応力以前に圧力解放機構を動作させ、かつあまり圧力が上昇しないうちに動作させないような範囲で設定すればよい。具体的には、 $1 \sim 0.7$ 、特に $0.9 \sim 0.8$ 程度が好ましい。安全率は、上記の内部素体に変形に至る応力に乗じて圧力解放機構が動作する応力とされる。

【0019】正極、負極、セパレータあるいはゲル状電解質層で構成される電気化学素体は、外気から遮断されるために上記フィルム状の外装袋に収納され、密閉される。このとき外装体は、フィルムの熱融着樹脂層によって熱接着され、シール部を形成している。

【0020】圧力解放機構は内圧によって作動するものであれば設置場所や方法に特に制限はないが、例えばシール部である熱融着部分の一部の接着強度を下げる方法や、シール部の一部の接着幅を他の部分よりも短くする方法、あるいは接着強度の低い樹脂を介して接着したり、シール部以外で内圧により裂けるような強度の低い部分を設けたりする方法が挙げられる。これらのなかでもシール部の一部の接着幅を他の部分よりも短くする方法や、接着強度の低い樹脂を介して接着する方法が製造が容易なため好ましい。

【0021】シール部の一部の接着幅を他の部分よりも短くする方法としては、シール部の一部を切り取る方法がある。シール部の一部の接着幅を他の部分よりも短くする位置としては、特に限定されるものではないが、引き出し電極の間の領域が最終的に接着され、加工され、かつ折り曲げ加工等されないことから好ましい。

【0022】圧力解放機構として短くされたシール部の接着幅は、シール部の接着力や、開放させる応力にもよるが、好ましくは $1 \sim 10mm$ 、特に $1 \sim 5mm$ 程度、長さは $1 \sim 20mm$ 程度である。また、接着(熱融着)時の温度、圧力を調整して最適な接着強度にすればよい。

【0023】接着強度の低い樹脂を介して接着する方法に用いられる樹脂材料としては、シール部の接着強度より弱い材料であり、具体的には、アイオノマー、ポリア

ミド系樹脂などが挙げられる。

【0024】次に、本発明の電気化学デバイスについて、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の電気化学デバイスの概略の構造を示す平面図である。

【0025】図1に示す電気化学デバイス1は、正極、電解質、負極が積層された電気化学素体2を、外装袋3の中に封入した構造となっている。外装袋3は2つに折り畳んだ状態でその両側部を熱融着してシール部4を形成し、折り返し部の反対側が開口した状態で電気化学素体2が収納される。そして、電気化学素体2の引き出し電極（導出端子）5を外部に突き出した状態で収納し、外装袋3の開口した端面を引き出し電極5を挟んで熱融着で封口してシール部4を形成して封入されている。

【0026】つまり、電気化学デバイス1は、電気化学素体2を外装袋3内に密封すると共に、シール部4から引き出し電極5が外部に突き出した構造を有する。このとき、外装袋3の内部は、実質的にガスが抜かれ、外装袋3は電気化学素体に密着するようにして密封している。

【0027】そして、2つの引き出し電極の間には、シール部の一部を切り取ることにより形成された圧力解放機構6が形成されている。

【0028】いま過充電などの何らかの異常状態により、出ガスが生じ、外装袋3内が膨張すると、外装袋3は膨らもうとするが外装袋3およびシール部4の接着強度が勝るため内部応力が高まり、封入されている電気化学素体2は直接的な内部応力や、外装袋3の変形による応力を受ける。そして、さらに出ガスによる膨張が進むと、内部応力が電気化学素体2を変形させるような応力となり、これがそのまま進行すると電気化学素体は変形して短絡に至る。

【0029】ところが、圧力解放機構6の接着応力が電気化学素体2が変形する内部圧力より低く調整されていると、圧力解放機構6の接着が剥がれ内部のガスは剥がれたシール部から外部に放出されて圧力が開放される。

【0030】電気化学素体は、例えば、アルミニウム箔や銅箔等の金属箔等で構成される正負両極の電極と高分子固体電解質とが交互に積層された構造を有する。正負両極の電極には、それぞれ引き出し電極（導出端子）が接続されている。引き出し電極は、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属箔で構成される。

【0031】電気化学素体は、積層タイプや、巻回タイプ等があるが、本発明は特に積層タイプに有効である。

【0032】外装袋は、例えばアルミニウム等の金属層の両面に、熱接着性樹脂層としてのポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂層や耐熱性のポリエステル樹脂層が積層されたラミネートフィルムから構成されている。外装袋は、予め2枚のラミネートフィルムをそれらの3辺の端面の熱接着性樹脂層相互を熱接着してシール部を形成し、1辺が開口した袋状に形成され

る。あるいは、一枚のラミネートフィルムを折り返して両辺の端面を熱接着してシール部を形成して袋状としてもよい。

【0033】金属-樹脂間接着剤としては、例えばカルボン酸等の酸変性ポリエチレン、酸変性ポリプロピレン、エポキシ樹脂、変性イソシアネート等を例示できる。金属-樹脂間接着剤は、金属とポリオレフィン樹脂との間に介在してこれらの密着性を良好にするためのものであるから、引き出し電極のシール部を覆う程度の大きさで十分である。

【0034】本発明の電気化学デバイスに用いられる電気化学素体は、積層構造の二次電池に限定されるものではなく、巻回された二次電池、あるいはこれらと同様な構造を有するキャパシタなどを用いることができる。

【0035】本発明の電気化学デバイスは、次のようなリチウム二次電池、電気二重層キャパシタとして用いることができる。

【0036】＜リチウム二次電池＞本発明のリチウム二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極、負極及び高分子固体電解質から構成され、積層型電池や角型電池等に適用される。

【0037】また、高分子固体電解質と組み合わせる電極は、リチウム二次電池の電極として公知のものの中から適宜選択して使用すればよく、好ましくは電極活物質とゲル電解質、必要により導電助剤との組成物を用いる。

【0038】負極には、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金あるいは酸化物材料のような負極活物質を用い、正極には、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物または炭素材料のような正極活物質を用いることが好ましい。このような電極を用いることにより、良好な特性のリチウム二次電池を得ることができる。

【0039】電極活物質として用いる炭素材料は、例えば、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、天然あるいは人造の黒鉛、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維などから適宜選択すればよい。これらは粉末として用いられる。中でも黒鉛が好ましく、その平均粒子径は1～30 μm 、特に5～25 μm であることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつき（個体差）が大きくなる傾向にある。平均粒子径が大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまふ。平均粒子径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、黒鉛と集電体との接触や黒鉛同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。

【0040】リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_4 などが挙げられる。

これらの酸化物の粉末の平均粒子径は $1\sim 40\ \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0041】電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

【0042】電極組成は、正極では、重量比で、活物質：導電助剤：ゲル電解質＝ $30\sim 90:3\sim 10:10\sim 70$ の範囲が好ましく、負極では、重量比で、活物質：導電助剤：ゲル電解質＝ $30\sim 90:0\sim 10:10\sim 70$ の範囲が好ましい。ゲル電解質は、特に限定されず、通常用いられているものを用いればよい。また、ゲル電解質を含まない電極も好適に用いられる。この場合、バインダとしてはフッ素樹脂、フッ素ゴム等を用いることができ、バインダの量は $3\sim 30$ 質量％程度とする。

【0043】電極の製造は、まず、活物質と必要に応じて導電助剤を、ゲル電解質溶液またはバインダ溶液に分散し、塗布液を調製する。

【0044】そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【0045】集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は金属箔、金属メッシュなどが、通常、使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、金属箔でも十分小さな接触抵抗が得られる。

【0046】そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、 $50\sim 400\ \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

【0047】高分子膜は、例えば、PEO（ポリエチレンオキシド）系、PAN（ポリアクリロニトリル）系、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）系等の高分子微多孔膜を用いることができる。

【0048】このような正極、高分子膜、負極をこの順に積層し、圧着して電池素体とする。

【0049】高分子膜に含浸させる電解液は一般に電解質塩と溶媒よりなる。電解質塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3C
 F_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等のリチウム塩が適用できる。

【0050】電解液の溶媒としては、前述の高分子固体電解質、電解質塩との相溶性が良好なものであれば特に制限はされないが、リチウム電池等では高い動作電圧でも分解の起こらない極性有機溶媒、例えば、エチレンカーボネート（略称EC）、プロピレンカーボネート（略称PC）、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート（略称DMC）、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン等の環式エーテル、1,3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン等の環式エーテル、γ-ブチロラクトン等のラクトン、スルホラン等が好適に用いられる。3-メチルスルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、エチルジグリム等を用いてもよい。

【0051】溶媒と電解質塩とで電解液を構成すると考えた場合の電解質塩の濃度は、好ましくは $0.3\sim 5\text{mol/l}$ である。通常、 1mol/l 辺りで最も高いイオン伝導性を示す。

【0052】このような電解液に微多孔性の高分子膜を浸漬すると、高分子膜が電解液を吸収してゲル化し、高分子固体電解質となる。

【0053】高分子固体電解質の組成を共重合体／電解液で示した場合、膜の強度、イオン伝導度の点から、電解液の比率は $40\sim 90$ 質量％が好ましい。

【0054】＜電気二重層キャパシタ＞本発明の電気二重層キャパシタの構造は特に限定されないが、通常、一対の分極性電極が高分子固体電解質を介して配置されており、分極性電極および高分子固体電解質の周辺部には絶縁性ガasketが配置されている。このような電気二重層キャパシタはペーパー型、積層型等と称されるいずれのものであってもよい。

【0055】分極性電極としては、活性炭、活性炭素繊維等を導電性活物質とし、これにバインダとしてフッ素樹脂、フッ素ゴム等を加える。そして、この混合物をシート状電極に形成したものを用いることが好ましい。バインダの量は $5\sim 15$ 質量％程度とする。また、バインダとしてゲル電解質を用いてもよい。

【0056】分極性電極に用いられる集電体は、白金、導電性ブチルゴム等の導電性ゴムなどであってよく、またアルミニウム、ニッケル等の金属の溶射によって形成してもよく、上記電極層の片面に金属メッシュを付設してもよい。

【0057】電気二重層キャパシタには、上記のような分極性電極と高分子固体電解質とを組み合わせる。

【0058】高分子膜は、例えば、PEO（ポリエチレンオキシド）系、PAN（ポリアクリロニトリル）系、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）系等の高分子微多孔膜を用いることができる。

【0059】電解質塩としては、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NB}$

F_4 、 $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 等が挙げられる。

【0060】電解液に用いる非水溶媒は、公知の種々のものであってよく、電気化学的に安定な非水溶媒であるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン単独または混合溶媒が好ましい。

【0061】このような非水溶媒系の電解質溶液における電解質の濃度は、0.1~3mol/lとすればよい。

【0062】このような電解液に微多孔性の高分子膜を浸漬すると、高分子膜が電解液を吸収してゲル化し、高分子固体電解質となる。

【0063】高分子固体電解質の組成を共重合体/電解液で示した場合、膜の強度、イオン伝導度の点から、電解液の比率は40~90質量%が好ましい。

【0064】絶縁性ガasketとして、ポリプロピレン、ブチルゴム等の絶縁体を用いればよい。

【0065】

【実施例】以下、更に本発明について、実施例に基づきより具体的に説明する。

【実施例1】

<正極の作成>リチウムコバルト複合酸化物($LiCoO_2$)と、カーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)をN-メチルピロリドン(NMP)を溶媒として分散させスラリーを得た。これを集電体であるアルミニウム箔の上に塗布、乾燥した後、ロールプレスを行った。これをプレス機で所定の形状に打ち抜き正極とした。

【0066】<負極の作成>人造黒鉛とPVdFをNMP中で分散させてスラリーを作成して集電体である銅箔の上に塗布、乾燥を行った後ロールプレスを行った。これをプレス機で所定の形状に打ち抜き負極とした。

【0067】<電解質層の作成>酸化ケイ素粉末とPVdFの共重合体粉末をアセトン中で混合してスラリーを得た。これをPETフィルム上に塗布、乾燥させた後*

* レス機で所定の形状に打ち抜いて電解質層とした。

【0068】<電解液の調整>エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)が混合された溶媒に電解質塩としてのLiPF₆を溶解させて電解液を調整した。

【0069】上記正極、電解質層、負極を14層積層した後電解液を含浸させて電池素体を作成した。図1のようにフィルム外装体の3方を7mmの幅で熱接着し、その一部分を幅4mm、奥行き6mm切り取り、圧力解放機構とした。この外装体に圧縮空気を加えて内圧を上げていくと0.6kgf/cm²で圧力解放機構が開いた。正極、SPE、負極を積層した電池素体を切れ込みのない同様の外装体にいれて同様の測定をすると、内圧が0.6kgf/cm²のときに横方向変形しはじめた。

【0070】電池素体を上記の安全弁機構を設けた外装体に入れ、密封してポリマーリチウム二次電池を作成した。

【0071】〔実施例2〕外装体の一部を幅4mm、奥行き2mm切り取ったこと以外は実施例1と全く同様にして二次電池を作成した。またこのときの外装体は内圧が1.5kgf/cm²で圧力解放機構が作動(開いた)した。

【0072】〔比較例1〕圧力解放機構を設けなかったこと以外実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を作成した。

【0073】〔比較例2〕圧力解放機構を従来用いられているような防爆目的のものとしたこと以外実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を作成した。

【0074】得られた実施例1,2と比較例1,2の二次電池について下記の(i)~(ii)の試験を行った。

(i) 150℃まで昇温速度5℃/minで温度を上げ、150℃で30分保持して破裂の有無を調べた。

(ii) 外装体表面に94℃で作動する温度ヒューズを取り付けて1A定電流で最大20Vまでの過充電試験を行った。

【0075】

【表1】

	開放圧力 (kgf/cm ²)	(i)結果	変形量 (mm)	(ii)結果	変形量 (mm)
実施例1	0.5	穏やかなガス 放出・発火なし	0	穏やかなガス 放出・発火なし	1
実施例2	1.5	穏やかなガス 放出・発火なし	2	破裂後発火	0.5
比較例1	—	ガス噴出・発火あり	7	破裂後発火	10
比較例2		発火あり	7	発火	10

【0076】150℃の保持試験では圧力解放機構を設けることにより発火は生じなかったが、温度ヒューズを付けての過充電試験では、電池素体に変形してから圧力解放機構が作動する実施例2と、比較例1,2では内部短絡が生じたため発火した。

【0077】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、柔軟性のあるフィルムを外装袋に用いた電気化学デバイスにおいて、外装袋内の異常な圧力の上昇、およびこれに伴う短絡現象を防止し、安全性を飛躍的に向上させた電気化学

デバイスを提供することができる。

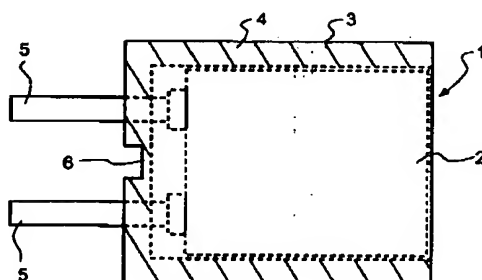
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の電気化学デバイスの構造を示した平面図である。

【符号の説明】

- * 1 電気化学デバイス
- 2 電気化学素体
- 3 外装袋
- 4 シール部
- * 5 引き出し電極（導出端子）

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H011 AA13 CC02 CC06 CC10 DD07
DD13 KK00 KK04
5H012 AA03 BB01 CC01 DD17 EE01
EE04 FF01 GG01 JJ02 JJ10
5H029 AJ12 AK03 AK06 AK07 AL06
AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 AM16 BJ04 BJ12 BJ14
BJ27 CJ04 DJ02 DJ11 EJ01
EJ12 HJ07 HJ12 HJ15